

Low porosity fluoro-polymer electric substrate material - comprises coated ceramic filler in matrix contg. both PTFE and another fluoro:polymer of lower melt viscosity

Patent Number: ☐ DE4319045
Publication date: 1993-12-16
Inventor(s): SWEI GWO S (US)
Applicant(s): ROGERS CORP (US)
Requested Patent: ☐ JP6283831
Application Number: DE19934319045 19930608
Priority Number(s): US19920897244 19920611
IPC Classification: H05K1/03; H05K3/46; C08L27/12; C08K9/04; C08J5/02; C08J5/18
EC Classification: C08K9/06, H05K1/03C4D
Equivalents:

Abstract

An electric substrate material comprises: (A) a fluoropolymer matrix consisting of a mixt. of PTFE with one or more fluoropolymers having a lower melt viscosity than PTFE; and (B) 26-70 vol.%, based on total vol., of a ceramic filler having a hydrophobic coating.

Claimed prodn. involves co-coagulation of a mixt. of aq. dispersions of the fluoropolymers to form the matrix.

USE/ADVANTAGE - The substrate material is used as a bonding layer (32) sandwiched between 2 conductive plates (12,14) of e.g. an electric switch or multilayer circuit board (10). Use of a mixt. of polymers in the matrix rather than just PTFE leads to lower porosity, increases in density, melt flowability and alkali resistance and also excellent tensile strength. Further, the properties are improved when each of the components of the fluoropolymer matrix is present as a dispersion rather than a powder during blending.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-283831

(43)公開日 平成6年(1994)10月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 1/03		D 7011-4E		
C 0 8 K 3/00	K J F	7242-4 J		
9/00	K J P	7242-4 J		
		8719-4M	H 0 1 L 23/ 12	N
		8719-4M	23/ 14	R
審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平5-140731

(22)出願日 平成5年(1993)6月11日

(31)優先権主張番号 8 9 7 2 4 4

(32)優先日 1992年6月11日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 591236390

ロジャーズ・コーポレーション

アメリカ合衆国、コネチカット・06263、

ロジャーズ、ワン・テクノロジー・ドライ
ブ (番地なし)

(72)発明者 グウオ・エス・スウェイ

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・

01532、ノースボロ、バレンタイン・ロー
ド・60

(74)代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 充填剤を含む配合フルオロポリマーの回路基板材料及びその製造法

(57)【要約】

【構成】 フルオロポリマーマトリックスが、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) と1種以上のテトラフルオロエチレンとペルフルオロアルキル=ビニル=エーテルのコポリマー (P F A) などのような溶融粘度がより低いフルオロポリマーとの配合物より成ることを特徴とするコーティングを施したセラミック充填剤を充填したフルオロポリマーマトリックスから成る電子基板材料用の充填剤を含む配合フルオロポリマー複合材料。本発明のもう1つの重要な特徴によると、本発明の配合フルオロポリマー (例、P T F E / P F A) は粉末ではなく水性ディスパーションで混合すると劇的に改善される。

【効果】 本発明の充填剤を含む配合フルオロポリマー複合材料は、極めて均一で、P T F E のみがフルオロポリマーマトリックスとして使われている従来技術の市販複合材料よりも性能が改善されている。この改善された性能は、気孔の減少、密度の増加、より高いメルトフロー、アルカリ溶液耐性の顕著な改善及び、優れた引張り性能を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）と1種以上のPTFEより溶融粘度の低いフルオロポリマー成分との配合物より成るフルオロポリマーマトリックスと、
基板材料全体の約26～70体積%の量のセラミック充填剤と、
前記セラミック充填剤上の疎水性コーティングより成る電子基板材料。

【請求項2】 前記PTFEが前記フルオロポリマーマトリックス全体に対して約10～95体積パーセント存在することを特徴とする請求項1に記載の材料。

【請求項3】 前記フルオロポリマー成分を、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロアルキル＝ビニル＝エーテルのコポリマー（PFA）、ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンのコポリマー（FEP）、ポリ（エチレン＝クロロトリフルオロエチレン）、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリ（エチレン＝コートテトラフルオロエチレン）、ポリフッ化ビニリデンからなる群の中から選択することを特徴とする請求項1に記載の材料。

【請求項4】 前記フルオロポリマーマトリックスは、前記PTFEと前記1種以上のフルオロポリマー成分の水性ディスパージョンを配合して造ることを特徴とする請求項1に記載の材料。

【請求項5】 少なくとも1層の導電性材料を前記電子基板材料上の少なくとも1部分に配置したことを特徴とする請求項1に記載の材料。

【請求項6】 前記セラミック充填剤がシリカより成ることを特徴とする請求項1に記載の材料。

【請求項7】 前記シリカがアモルファスヒューズドシリカ粉末より成ることを特徴とする請求項6に記載の材料。

【請求項8】 前記セラミック充填剤が粒子から成り、その平均粒径が約10～15ミクロンで変わることを特徴とする請求項1に記載の材料。

【請求項9】 疎水性コーティングはシランコーティング、ジルコネートコーティング、チタネートコーティングから成る群の中から選ぶことを特徴とする請求項1に記載の複合材料。

【請求項10】 セラミック充填剤のコーティングは、充填剤100重量部に対してコーティングが約3重量部～約15重量部であることを特徴とする請求項9に記載の複合材料。

【請求項11】 コーティングは、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、（3，3，3-トリフルオロプロピル）トリメトキシシラン、（トリデカフルオロ-1，1，2，2-テトラヒドロオクチル）-1，1-トリエトキシシラン、（ヘプタデカフルオロ-1，1，2，2-テトラヒドロデシル）-1-ト

リエトキシシラン又はそれらの混合物より成ることを特徴とする請求項9に記載の複合材料。

【請求項12】 コーティングは、ネオペンチル（ジアリル）オキシトリネオデカノイル＝チタネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシトリ（ドデシル）ベンゼンスルホンル＝チタネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシトリ（ジオクチル）フォスフェート＝チタネートより成ることを特徴とする請求項9に記載の複合材料。

【請求項13】 コーティングは、ネオペンチル（ジアリル）オキシトリ（ジオクチル）-ピロフォスフェート＝ジルコネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシトリ（N-エチレンジアミノ）エチル＝ジルコネートより成ることを特徴とする請求項9に記載の複合材料。

【請求項14】 少なくとも第1の回路層と第2の回路層を含む多層回路であって、

第1と第2の回路層の間に接着層が挟まれており、該接着層が、

ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）と1種以上のPTFEより低い溶融粘度を持つフルオロポリマー成分との配合物であるフルオロポリマーマトリックスと、
全基板材料中約26～70体積パーセントの量含まれるセラミック充填剤と、
セラミック充填剤上の疎水性コーティングから成ることを特徴とする多層回路。

【請求項15】 少なくとも1つのめっきされたスルーホールを含むことを特徴とする請求項14に記載の多層回路。

【請求項16】 前記フルオロポリマーマトリックス全体に対して、前記PTFEが約10～95体積パーセント存在することを特徴とする請求項14に記載の多層回路。

【請求項17】 フルオロポリマー成分がテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロアルキル＝ビニル＝エーテルのコポリマー（PFA）、ヘキサフルオロアルキル＝ビニル＝エーテルとテトラフルオロエチレンのコポリマー（FEP）、ポリ（エチレン＝クロロトリフルオロエチレン）、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリ（エチレン＝コートテトラフルオロエチレン）、ポリフッ化ビニリデンから成る群から選ばれることを特徴とする請求項14に記載の多層回路。

【請求項18】 前記フルオロポリマーマトリックスは、前記PTFEと前記1種以上のフルオロポリマー成分の水性ディスパージョンを配合して造ることを特徴とする請求項14に記載の多層回路。

【請求項19】 ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）と1種以上のPTFEよりも溶融粘度の低いフルオロポリマー成分の水性ディスパージョンを混合し配合フルオロポリマーディスパージョンを形成し、

配合フルオロポリマーディスパージョンを共凝析させて均一な複合材料を形成することから成ることを特徴とす

る電子基板材料の製造方法。

【請求項20】 充填剤を界面活性剤で分散させ、共凝析の段階で充填剤ディスパーションを配合フルオロポリマーと混合することを含むことを特徴とする請求項19に記載の方法。

【請求項21】 充填剤を分散させるための界面活性剤の量は、配合フルオロポリマーと充填剤の混合物を安定化させることなしに充填剤を効果的に分散させる量が選択されることを特徴とする請求項20に記載の方法。

【請求項22】 充填剤を疎水性コーティング剤でコーティングする段階を含むことを特徴とする請求項20に記載の方法。

【請求項23】 前記均一な複合材料のシートをペースト押出しする段階を含むことを特徴とする請求項19に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は一般に充填剤を含むフルオロポリマーの複合材料に関する。本発明は特に、コーティングを施したセラミック粒子を充填したフルオロポリマーマトリックスより成る電子基板材料として使用されるフルオロポリマーの複合材料に関する。フルオロポリマーマトリックスは、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)とこれとは異なり溶融粘度の低い1種以上のフルオロポリマーとを配合したものである。本発明は更に、充填剤を含む配合フルオロポリマーの複合材料の新しい製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】高充填のフルオロポリマーの複合材料を回路基板の製造に使うことは、他の様々な用途に使うことと同様公知である。一般にこれらのフルオロポリマーの複合材料は、表面処理を施したセラミック充填剤を充填したフルオロポリマーの基板より成る。好ましくは、セラミック充填剤はシリカ粒子、表面処理はシランカップリング剤から成る。前記のタイプのフルオロポリマーの複合材料の例は、米国特許第4,849,824号および第5,061,548号(両方共に本出願の譲受人に譲渡されており、引用することにより本明細書中に含まれる)に開示され、同じく出願日1991年1月17日の米国特許出願番号第641,427号、出願日1988年12月2日の第279,474号、出願日1991年5月24日の第705,624号、出願日1991年5月22日の第704,320号(すべて本出願の譲受人に譲渡されており、引用することにより本明細書中に含まれる)に開示されている。

【0003】米国特許第4,849,284号に、Rogers CorporationよりRO-2800という商標で発売されているセラミックを充填したフルオロポリマーベースの電子基板材料が記載されている。この電子基板材料は好ましくはシリカと少量のマイクロ

ファイバークラスを充填したポリテトラフルオロエチレンより成る。この材料の重要な特徴は、セラミック充填剤(シリカ)をシランコーティング材で処理しセラミックの表面に疎水性をもたせ、引張強さ、剥離強さ、寸法安定性を増進させている点である。米国特許第4,849,284号は複合材料の(ボイドがないと仮定して)少なくとも50体積%のフィラー分を回路基板あるいは結合層として使用していると開示している。

【0004】米国特許第5,024,871号では、米国特許第4,849,284で開示された回路基板材料のセラミック充填剤の割合は、ボイドがないと仮定して45体積パーセントぐらい存在していればよく、それでも多層回路材料の結合層として、剛性構造物の充填剤として使われるために十分な熱的、機械的、そして電気的特性を保持していることが発見された。米国特許第5,024,871号のセラミックを充填したフルオロポリマー複合材料は、米国特許第4,949,284号に関する材料の流動性を改善し、更に材料のZ-軸方向の熱膨張係数(CTE)を極端に増やさずにアクセスホールと形状を樹脂の流れで満たすことを必要とする応用に役立つ。

【0005】米国特許出願番号第641,427号によると、米国特許第4,849,284号の充填剤を多く含む(例、50%あるいはそれ以上)フルオロポリマー複合材料をpHの高い浴へ長時間暴露することにより起こると考えられている材料の深刻な化学的分解はボイドがないと仮定して約26体積%の低充填のものを使うことにより低減および/または緩和できることが発見された。その結果得られるセラミックを充填した複合材料は優れた機械的、電気的特性をもち、(高充填の複合材料に関する)耐アルカリ性の有意な改善を示す。このように米国特許出願番号第641,427号では26~45体積%のシランコーティングしたシリカを充填したフルオロポリマー複合材料について記述してある。

【0006】米国特許出願番号第641,427号の好ましいシランコーティングは、フェニルシランとフルオロシランの配合物より成る。この組み合わせはアルカリ浴に対して優れた化学的耐性を備え、レーザー穴あけ性能を増進している。また、この比較的安価なフェニルシランとより高価なフルオロシランとの組み合わせは、きわめて経済的なコーティングを与える。米国特許出願第279,474号と米国特許出願第704,320号は一般に、フルオロシランコーティングの利用法と、フルオロシランを使うことによりフルオロポリマー複合材料に備えられた極めて良好な物理特性について記述してある。

【0007】米国特許出願第705,624号は、約10ミクロンより大きい1つの線寸法をもたないコーティングを施したシリカの粒子を少なくとも15体積パーセントから約95体積パーセントの量充填した、厚さ約2

ミル以下のフルオロポリマーマトリックス複合材料の薄いフィルムに関する。

【0008】米国特許第5,024,871号と出願日がともに1991年5月22日の米国特許出願番号第704,303号と、703,633号(すべて本出願の譲受人に譲渡されており、引用することにより本明細書中に含まれる)は、ジルコネートあるいはチタネートコーティングしたセラミック充填剤を充填したフルオロポリマー複合材料に関する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】前記の充填剤を含むフルオロポリマーの複合材料は多孔性であるため、表面エネルギーの低い溶媒(例、キシレン、イソプロパノール、等)、半水性の流体、界面活性剤を含む加工用の水性流体は、複合材料の中に浸透することができる。充填剤表面の疎水性コーティング(例、シラン、チタネート、ジルコネート)は浸透速度を有意に遅らせるが、アルカリ溶液が充填剤(シリカ)を攻撃することは、良く知られている。このことにより、その材料から電子回路基板を製造する際、さらにその後最終用途に使用している間の材料の加工と性能に関する問題が生じる。一方、米国特許出願番号第641,427号の低い体積分率の材料ではこの問題に対処しているが、そのようにすることにより、いくつかの機械的、熱的特性が失われる。したがって、前記のタイプの充填剤入りのフルオロポリマー材料中の孔をなくすあるいは減らすことが強く求められている。

【0010】PTFEは、きわめて高い熔融粘度を示すことが知られている。したがって米国特許第4,849,284号の標準的な高充填の材料は、ただ密度が高いだけで、流動性がないと信じられる。それゆえに、そのような複合材料を含む回路基板を製造するときに細かい線や細かい形状を満すには、多くの制限がある。米国特許第5,061,548号あるいは、米国特許出願番号第641,427号の流動性の高い複合材料は、この問題に充填剤の量を減らすことによって対処してつくられた。しかしながら前記したとおり熱膨張係数のような他の重要な特性が失われた。

【0011】

【課題を解決するための手段】前述した従来技術の欠点及び他の欠点は、本発明の新規なフルオロポリマーの複合材料及びその製造方法によって克服されるか又は改善される。本発明に基づけば、電子基板材料に使われる充填剤を含むフルオロポリマー複合材料は、コーティングを施したセラミック充填剤を充填したフルオロポリマーマトリックスより成り、前記フルオロポリマーマトリックスは、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)と、1種以上の熔融粘度の低い、テトラフルオロエチレンとペルフルオロアルキル=ビニル=エーテルとのコポリマー(PFA)、ヘキサフルオロプロピレンとテトラフル

オロエチレンとのコポリマー(FEP)のようなフルオロポリマー、あるいはポリ(エチレン-クロロトリフルオロエチレン)(ECTFE)またはポリクロトリフルオロエチレン(CTFE)のようなクロロフルオロポリマーとの配合物より成る。

【0012】その結果得られる本発明の充填剤を含む配合フルオロポリマーの複合材料はPTFEのみがフルオロポリマーマトリックスとして使われている従来の市販複合材料と比べて極めて均一で改善された特性をもっている。これらの改善された特性は孔の減少、密度の改善、高いメルトフロー、耐アルカリ溶液性の顕著な改善、優れた引っ張り特性を含む。

【0013】本発明のもう一方の重要な特徴によると、別々のフルオロポリマーを粉体ではなく水性ディスパージョンで配合するとき、本発明の配合フルオロポリマー(例、PTFE/PFA)は劇的に改善される。つまり、粉体で配合したとき、その結果得られる配合フルオロポリマーの複合材料は、二つの別々の融点を示す(非相溶性の配合の微候)が、水性ディスパージョンで配合したときのものは、唯一つの融点を示す(相溶性の配合の微候)。このように本発明の好ましい実施法によると、PTFEと一種以上のより熔融粘度の低いフルオロポリマーは、水性ディスパージョンで配合される。その後、配合フルオロポリマーの形態を“クエンチ”する共凝折過程へと続き、この様にして相分離が最小化される。この複合材料はその後、米国特許第4,849,284号に記述されているペースト押出法を使ってシートあるいは薄いフィルムにされる。

【0014】

【好ましい態様の説明】添付図面を参照して以下の詳細な説明を読めば、本発明の前記特徴及び他の特徴が当業者に理解されよう。

【0015】本発明の充填剤を含むフルオロポリマー複合材料は、セラミック充填剤(26から70体積%)を充填したフルオロポリマーマトリックス(30から74体積%)より成り、前記セラミック充填剤は疎水性コーティング剤でコーティングされている。

【0016】フルオロポリマーマトリックスは、熔融粘度が約10GPのPTFEと、少なくとも1種の熔融粘度がより低い、PFA、FEP、ECTFEやCTFEが含まれるがこれらに限定されないフルオロポリマーとの配合物より成る。他の適した熔融粘度の低いフルオロポリマーには、ポリ(エチレン-コ-テトラフルオロエチレン)やポリフッ化ビニリデンが含まれる。フルオロポリマーマトリックス成分に注目すると、PTFEは全フルオロポリマーマトリックス中10~95体積%を構成することが好ましく、一方残りのより熔融粘度の低い成分は全フルオロポリマーマトリックス中90~5体積%を構成する。

【0017】セラミック充填剤はシリカが好ましく、更

にはアモルファスフューズドシリカが好ましい。前記ポリママトリックスは、熱膨張係数(CTE)を狙いの値である75ppm/°C未満にするために、40体積パーセントより多くのフューズドシリカあるいは他のセラミック充填剤を充填される。フューズドアモルファスシリカはその極めて低い熱膨張係数(広い温度領域に渡って0.6ppm/°C)と比較的低い比誘電率及び減衰によって好ましいセラミック充填剤であるが、多くのセラミック材料(微細結晶シリカ、ガラス球、完全なあるいは中空のガラス微細球、TiO₂あるいはBaTiO₃)のどれからでも、本発明によると有用な製品が得られるであろう。

【0018】本発明の疎水性コーティングは、熱的に安定で、低い表面エネルギーを示し、本発明の複合材料の耐水性を向上させるとどんなコーティング剤から成っても良い。適したコーティング剤には、一般的なシランコーティング、チタネートコーティング、ジルコネートコーティングが含まれる。好ましいシランコーティングにはフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、(トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル)-1,1-トリエトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル)-1-トリエトキシシラン及びそれらの混合物が含まれる。適したチタネートコーティングには、ネオペンチル(ジアリル)オキシトリネオデカノイル=チタネート、ネオペンチル(ジアリル)オキシトリ(ドデシル)ベンゼンスルフォニル=チタネート及び、ネオペンチル(ジアリル)オキシトリ(ジオクチル)フォスフェート=チタネートが含まれる。適したジルコネートコーティングには、ネオペンチル(ジアリル)オキシトリ(ジオクチル)-ビロフォスフェートニルコネート、とネオペンチル(ジアリル)オキシトリ-(N-エチレンジアミノ)エチル=ジルコネートが含まれる。

【0019】疎水性コーティングは、充填剤粒子の表面を疎水性にし、マトリックス材料に相溶するようにするために効果的な量で使用される。コーティングされた無機粒子の量に対するコーティングの量は、コーティングされた表面積と無機粒子の密度に応じて変る。好ましくは、本発明のコーティングされた無機粒子は、約3重量部(phw)の疎水性コーティング:100phwのセラミック粒子から約15phwの疎水性コーティング:100phwのセラミック粒子を含む。

【0020】充填剤にコーティングするには、コーティング剤溶液の中で掻き混ぜ、溶液から出し、最後に加熱してコーティングから溶媒を蒸発させると共にコーティングを充填剤の表面と反応させる。

【0021】配合フルオロポリママトリックスを持つ本発明の複合材料は、引用することにより本明細書中に含まれた米国特許第4,355,180号と4,84

9,284号の明細書に概略が示されている手順にしたがって混合しても良い。手短かに説明するとその手順には、コーティングしたセラミックの粒子をフルオロポリマーディスパーションと混合し、凝析剤を用いて混合物を凝析させ、凝析した混合物を濾過しそしてその後、高温(600°F~800°F)高圧(100psi~3000psi)の条件でその混合物を固めて複合基板を形成することが含まれる。あるいは、フルオロポリマーの粉末をコーティングされた充填剤の粒子に混ぜてもよく、そのようにして造られた混合物を高温高圧の条件で固めて複合基板を形成しても良い。

【0022】のちに詳説する理由によって、本発明の複合材料の好ましい製造法ではフルオロポリマー成分を水性ディスパーションとして配合する(乾いた粉体での混合ではなく)。そのような水性ディスパーションは市販されている。例えばPTFEのディスパーションは、ICI Americasから商品名Fluon AD704として市販されている。同じくPFAディスパーションはDuPontから商品名Teflon(登録商標)PFAとして入手できる。コーティングされた(例、処理された)充填剤とフルオロポリマーディスパーション(例、PTFEと少なくとも1種のより溶融粘度の低いフルオロポリマー)の混合に先立って、処理された充填剤を界面活性剤(例、Union CarbideのTriton X-100)によって分散する。界面活性剤の量は、混合された配合ポリマーディスパーションと充填剤が均一な共凝析複合材料を形成するように調整される。この界面活性剤の量は、一般には充填剤に対して1wt%であり、ポリマーと充填剤の混合物を安定化することなしに処理された充填剤を分散させるのに効果的である。その結果、ポリマーのディスパーションを充填剤のディスパーションに加えた時、充填剤/ポリマー共凝析はたちどころに起こる。共凝析ののち、前記したペースト押出法により配合フルオロポリマーの複合材料の層あるいは薄いフィルム(例、1から30ミル)を造ることができる。

【0023】配合ポリマーは共有結合をもたないポリマーの混合物と定義できる。相溶性の配合ポリマーは(2種のポリマーが密に混合されたとき)もめられた両方のポリマーの性能(即ち、機械的、熱的、化学的、レオロジー的)を持つことが可能である。しかしながら、ポリマーの非相溶は、異なった種類の長鎖や分子量を混ぜることによって得られる非常に小さなエントロピーから発生する。2種のポリマーの単純な配合は、非常にしばしば非相溶の配合ポリマーをうみだす。示差走査熱量測定法(DSC)は、ポリマーの相溶性を評価するのに効果的な方法である。相溶性配合ポリマーはただ一つの融解吸熱をもつべきである。

【0024】本発明の重要な特徴によると、PTFE/PFAディスパーションの混合物(例、50/50)

は、DSCによって一つの融解吸熱をもつ（真の相溶性の配合の徴候）ことが発見された。一方、PTFE/PFA粉末の混合物（50/50）は相溶性の配合を起こさない（DSCで2つの吸熱）。

【0025】4つのDSC測定結果が図1から図4に示しており、前記の結果を支持している。図1では、PTFEディスパージョンとPFAディスパージョンを混ぜた。DSCはPTFEとPFAの初期融解ピーク（339℃、313℃）を示している。配合PTFE/PFAディスパージョンの2つめのDSC測定結果である図2では、唯一つの融解ピークが319℃に示されている。

このように、図2は、相溶性の配合を示している。【0026】図3は、PTFE粉末とPFA粉末を混ぜたものである。DSCはPTFEが335℃で融け、PFAが308℃で融けることを示している。このPTFE/PFA粉末の配合の2つめのDSC測定結果である図4では依然として2つのはっきりした融解ピークが示されている。これは非相溶性の徴候である。

【0027】重要な点は、図1から4の例はセラミック充填剤を含まないサンプルを用いてつくられたことである。このように改善された好ましい配合フルオロポリマ

ーが水性ディスパージョンからつくられるということ *

*は、充填剤を含まうが充填剤を含まないが有効である。

本発明の新しい方法で充填剤と混ぜられたPTFE/PFAディスパージョンの混合によって得られた改善結果。複合材料の多孔率、流動性その他の特性に対する相乗効果を以下の実施例に示す。

【0028】

【実施例】前記の好ましい製造方法に従って造られた配合フルオロポリマー複合材料の試料（PTFE/PFA/SiO₂、充填剤）と従来技術の複合材料の試料（PTFEのみ/SiO₂、充填剤）を充填剤を30、40、50体積%の量含むもので比較した。それぞれの例の充填剤/PTFE/PFAの体積%の比は、30/35/35、40/30/30及び50/25/25である。後記の表1から3で、重要な材料の特性の違いをまとめた。表1は、溶媒（キシレン）の吸収の測定であり、従って多孔率の間接的な測定である。表2は、NaOH（pH=13）中に24時間浸した後の質量欠損の測定であり、一方表3は、24時間のNaOH浸漬の後の水の吸収の測定である。

【0029】

【表1】

充 填 剤 体積%	PTFE/PFA/SiO ₂ 配合物	PTFE/SiO ₂
30	0.26体積%	1.29体積%
40	1.49体積%	2.58体積%
50	2.70体積%	5.41体積%

【0030】

※ ※ 【表2】

充 填 剤 体積%	PTFE/PFA/SiO ₂ 配合物	PTFE/SiO ₂
30	0.21%	0.42%
40	0.70%	2.30%
50	2.10%	8.40%

【0031】

★40★ 【表3】

充 填 剤 体積%	PTFE/PFA/SiO ₂ 配合物	PTFE/SiO ₂
30	0.07重量%	0.04重量%
40	0.03重量%	0.07重量%
50	0.01重量%	0.41重量%

【0032】表1の結果、充填剤を含む配合フルオロポリマーの複合材料は、従来技術の充填剤を含むPTFE 50のみの複合材料にくらべて、有意に密度が改善され、多孔率が減らされていることが示されている。表2と3で

11

は、本発明の配合フルオロポリマーの複合材料は、従来技術のPTFEのみの複合材料にくらべて、有意にアルカリ溶液(NaOH)耐性が改善されていて、そしてその改善の中には、NaOH浸漬の後の質量欠損の400%の改善(50体積%の例)そしてNaOH浸漬後のほんの僅かな水の吸収が含まれることが示されている。

【0033】表4において、数値のPTFE/PFA/*

12

*SiO₂複合材料の引張特性が示されている。これらの引張特性は素晴らしく、特に電子基板材料用途として素晴らしく、従来技術のPTFEのみの複合材料に比較して好ましい。

【0034】

【表4】

充 填 剤 体積%	延び %	強度 Kpsi	モジュラス Kpsi
30	312	2.84	132
40	261	1.99	137
50	106	1.40	93

【0035】表5には、直径0.50"の円盤を使い、厚さ0.060"、500psi、700°Fで行われた押し出し(squeeze)流動試験の結果が示してある。流動性は、試験した円盤の厚さの減少と、表面積の※

※増大で検査した。

【0036】

【表5】

材料 体積%	厚さ 減少%	面積 増大%
PTFE/PFA/SiO ₂		
25/25/50	45.7	95.9
37.5/12.5/50	33.2	56.2
47.5/2.5/50	23.2	32.2
従来技術1	20.1	25.4
従来技術2	23.7	34.5

【0037】表5より複合材料中PFAが多いほど複合材料の流動性能が高いことは明白である。従来技術1は、PTFEのみ(50体積%) / フェニルシランコーティングされたシリカ充填剤(50体積%)の試料である。従来技術2は、PTFEのみ(50体積%) / フルオロシランコーティングされたシリカ充填剤(50体積

%)の試料である。

【0038】前記の表がPTFE/PFA配合を示しているのに対して、次の表6はPTFE/FEPの配合の同じような結果と特性を示している。

【0039】

【表6】

13

14

組成			
PTFE/FEP/SiO ₂ 47.5/12.5/50	2時間 キシレン 吸収	24時間 NaOH 質量欠損	水吸収 NaOH後
(PTFE/SiO ₂) (50/50)	3.0体積% 5.4体積%	1.27重量% 8.40重量%	0% 0.41重量%
引張り	伸び	強度	モジュラス
	249%	1.55	101

【0040】前記のとおり本発明の配合フルオロポリマーの複合材料は、1層あるいは多層の回路基板材料（本発明が薄い結合層として使われている）として特に有用である。図5に移ると、そのような多層回路基板は一般に10に示される。多層基板10は、基板材料12、14、16の複数の層よりなり、それら全ては電子基板材料、好ましくは本発明のセラミック充填剤を充填した配合フルオロポリマーあるいは他の米国特許第4、849、284号で開示され商標RO-2800として販売されているような適したフルオロポリマー複合材料よりなる。各基板層12、14、16には、導電パターン18、20、22、24がそれぞれある。ここで、回路パターンのある基板層を回路基板と定義する。めっきされたスルーホール26と28は、選ばれた回路パターンを既知の方式で互いに結んでいる。

【0041】本発明によると、本発明に従った組成の基板材料である別々のシート30と32は、別々の回路基板を貼り合わせるための接着剤あるいは結合層として使われている。そのようなラミネートをつくるための好ましい方法によると、1層あるいは多層の結合層と回路基板を交互に積み重ねて造られる。この積み重ねた層は、温度500°F未満、圧力300psi未満で融着され、多層の全体は溶かされ、電気的、機械的特性が全体をとおして変わらない均質な構成物に融和される。接着

結合層30及び32は、ここで述べられたコーティングされた充填剤を含むフルオロポリマー複合材料以外の材料より成る回路基板を貼り合わせるのに使っても良い。

【0042】好ましい具体例を示して説明したが、本発明の範囲を逸脱することなく本発明に種々の変更を加えてもよい。従って、本発明は例示的で非制限的である。

【図面の簡単な説明】

【図1】PTFE/PFAディスパーション混合物の1つめのDSC測定図である。

【図2】図1のPTFE/PFAディスパーション混合物の2つめのDSC測定図である。

【図3】PTFE/PFA粉末混合物の1つめのDSC測定図である。

【図4】図3のPTFE/PFA粉末混合物の2つめのDSC測定図である。

【図5】本発明の配合フルオロポリマー複合材料を使った多層回路の断面正面図である。

【符号の説明】

10 多層回路基板

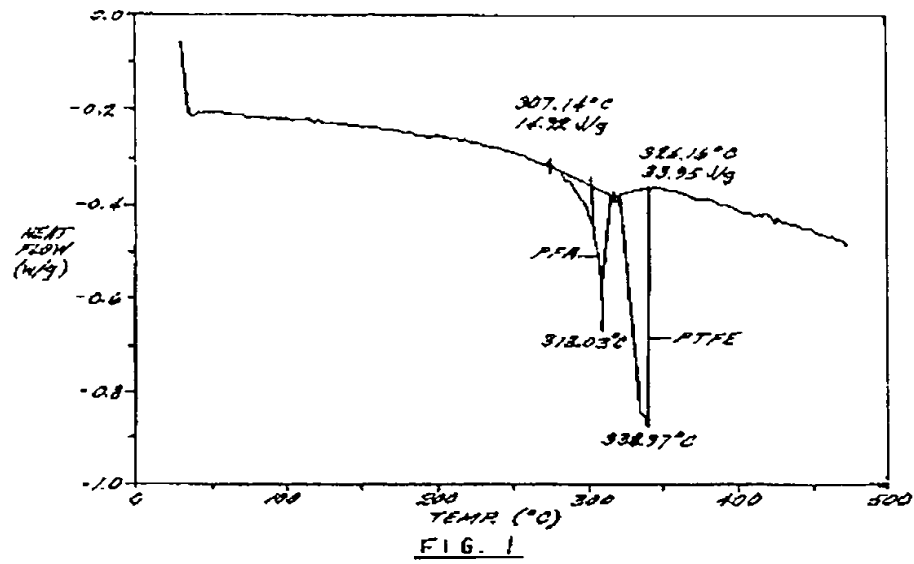
12、14、16 基板

18、20、22、24 導電パターン

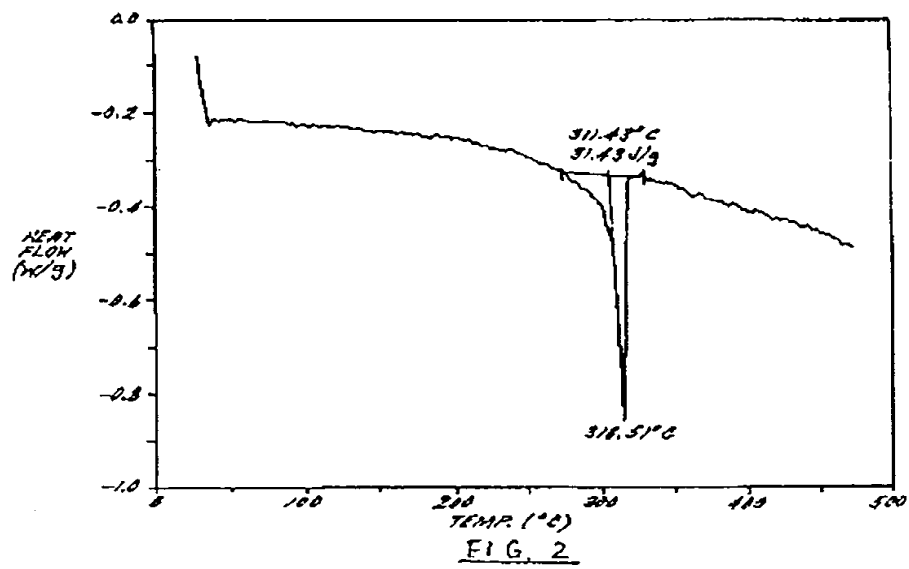
26、28 スルーホール

30、32 接着結合層

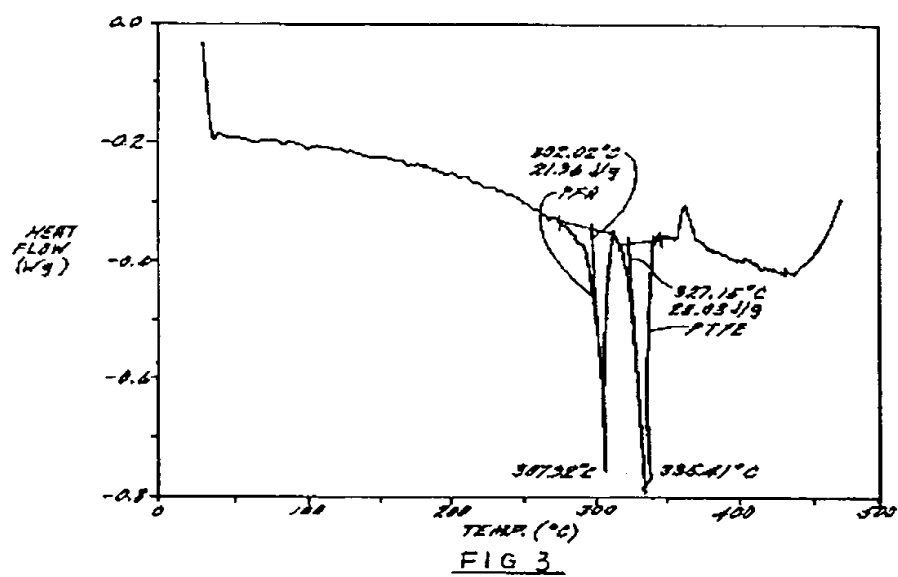
【図1】



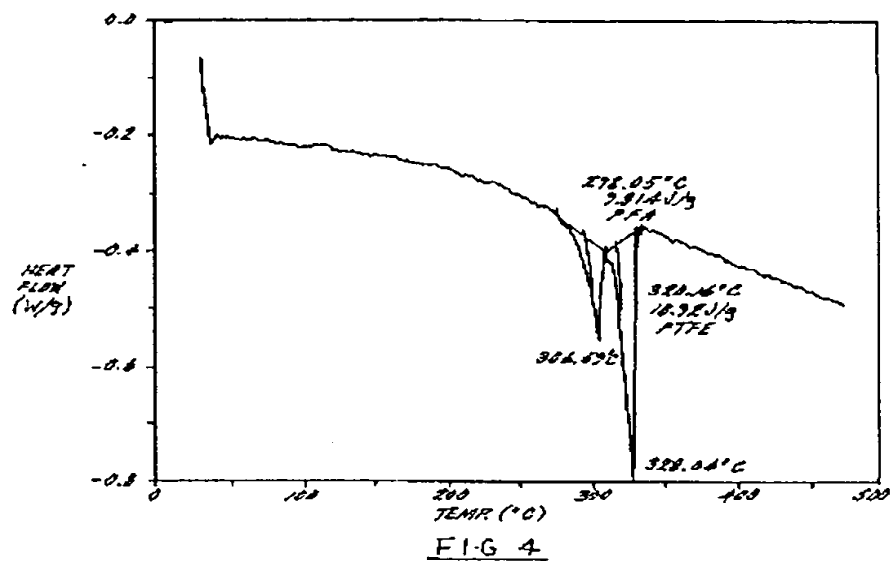
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

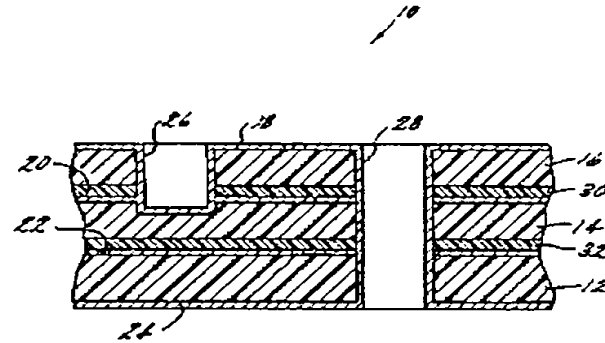


FIG. 5

フロントページの続き

(51)Int.Cl.³
 C 0 8 L 27/12
 27/18
 H 0 1 L 23/12
 23/14

識別記号 庁内整理番号
 L G H 9166-4J
 L G B 9166-4J

F I

技術表示箇所